Über spezifische Wärme zweiatomiger Kristalle.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät, Sektion II, der Königlichen Bayerischen Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 24. Juli 1914

von

Walter Dehlinger

aus Giengen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig

Großbetrieb für Dissertationsdruck

1915.

Referent: Prof. A. Sommerfeld.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552310_0058

Einleitung.

Einstein war der erste,[1]) der mit Hilfe der Quantentheorie eine Erklärung für die Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetze gegeben hat. Er suchte die Abnahme der spezifischen Wärmen fester Körper mit abnehmender Temperatur durch ein außerordentlich einfaches Schema verständlich zu machen, auf dessen physikalische Unzulänglichkeit er später[2]) selbst aufmerksam machte.

1. Bei diesem ersten Erklärungsversuch ging er von der in der kinetischen Theorie üblichen Vorstellung aus, daß der Energieinhalt eines festen Körpers gegeben ist durch die Schwingungsenergie seiner Atome. Die klassische Theorie berechnet bekanntlich unter der Annahme des Gleichverteilungsgesetzes hieraus die Atomwärme der festen Körper zu $3R$, wo R die Gaskonstante bedeutet. Wesentlich an diesem Resultat ist seine Unabhängigkeit von der Temperatur, die in Widerspruch steht mit dem experimentellen Befund.

In Analogie zur Strahlungstheorie ersetzte Einstein deshalb den Äquipartitionswert der Energie pro Freiheitsgrad $\frac{kT}{2}$ durch den Planckschen

$$\frac{1}{2}\,\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1},$$

der für die spezifische Wärme die gewünschte Temperaturabnahme liefert.

---

[1]) A. Einstein, Ann. Phys. 22 p. 180, 1907.
[2]) A. Einstein, Ann. Phys. 35 p. 679, 1911.

Das einfache Schema Einsteins lautete nun:

„Die in der Planckschen Formel auftretende Eigenfrequenz ν ist für alle Freiheitsgrade eines festen Körpers dieselbe. Seine Gesamtenergie ist also einfach gleich dem Planckschen Energiewert, multipliziert mit der Anzahl Freiheitsgrade. Hat ein Grammatom N Atome, so ist demnach seine Gesamtenergie:

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\text{“}.$$

Diese Formel ergibt für hohe Temperaturen das Dulong-Petitsche Gesetz, für abnehmende Temperaturen Abnahme der spezifischen Wärme; freilich eine viel zu starke Abnahme.

Als Eigenfrequenz setzte Einstein die Reststrahlenfrequenz ein, was sich aber nicht lange halten konnte, da für einatomige Körper keine Reststrahlen gefunden wurden.

Kurz darauf hatten Nernst und Lindemann[1]) aus praktischen Gründen neben der einen Eigenfrequenz ν noch eine zweite $\frac{\nu}{2}$ in die Einsteinsche Formel eingeführt. Diese Auffassung war zwar nicht die ursprüngliche von Nernst, welcher den an das Produkt $h\nu$ geknüpften Faktor $\frac{1}{2}$ anfangs als zu dem Wirkungsquantum h gehörig betrachtete.

Nernst hatte mit seiner Formel einen Anstoß zur Weiterentwicklung der Einsteinschen Theorie gegeben; und Einstein[2]) machte nun darauf aufmerksam, daß ein Atom unmöglich durch eine einzige Schwingungszahl charakterisiert werden könne. Er schlug vor, die Bewegung eines Atoms nach Fourier zu zerlegen. Dies Verfahren war aber nicht ohne weiteres anwendbar, wegen der durch die endliche Anzahl Freiheitsgrade bedingten endlichen Anzahl Eigenfrequenzen.

2. Debye[3]) schlug deshalb einen anderen Weg vor, den

---

[1]) W. Nernst u. F. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. 1911 p. 817.
[2]) A. Einstein, Ann. Phys. 35 p. 679, 1911.
[3]) P. Debye, Arch. de Genève, Mars 1912 p. 256.

Born und v. Kármán[1]) kurz nachher in einheitlicherer, aber weniger praktischer Form ebenfalls gegangen sind.

Debye behandelt den festen Körper von N Atomen als Gebilde von $6N$ Freiheitsgraden. Hieraus ergibt sich bei ihm die Zahl der „Spektrallinien". Die „Dichte der Spektrallinien pro $d\nu$" berechnet er, indem er das atomistische Gebilde durch ein Kontinuum ersetzt.

3. Born und v. Kármán bleiben in ihrer Arbeit durchweg beim atomistischen Aufbau des festen Körpers. Diese Konsequenz hat für die Praxis ihre Nachteile.

Einmal müssen bestimmte willkürliche Annahmen über die Kräfte zwischen den Atomen gemacht werden. Zum zweiten ist die Lagerung der Atome von Wichtigkeit. Die Autoren behandeln das für die Rechnung Einfachste: nämlich ein kubisches Gitter,[2]) bestehend aus lauter gleichen Atomen. Für eine völlig exakte Behandlung stößt man hiebei schon auf so große rechnerische Mühseligkeiten, daß zurzeit, selbst für diesen einfachen Aufbau, eine exakte praktische Formel noch nicht ausgearbeitet wurde.

Noch größer werden diese Schwierigkeiten, wenn man für jeden Körper die wahre Lagerung der Atome berücksichtigen will.

4. In einigen Fällen aber ist die Lagerung der Atome (gemäß Braggs[3]) Röntgenversuchen) entsprechend dem von Born und Kármán verwendeten Schema. Und es ist interessant, in diesen Fällen die vorgeschlagene Theorie, unter Benutzung gewisser Näherungen, zu prüfen, insbesondere ihre Ausdehnung auf mehratomige Kristalle. Diese Frage hat an Interesse gewonnen und ist aktuell geworden auf dem Göttinger Kongreß im Jahre 1913.

Nernst[4]) hat bei dieser Gelegenheit eine Formel für die spezifische Wärme zweiatomiger Kristalle veröffentlicht, die zu-

---

[1]) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. Zeitschr. 13 p. 297, 1912.

[2]) Elementarbereich (nach Bravais) ein Würfel, mit Maßen in den Eckpunkten.

[3]) Proc. Roy. Soc. 1913.

[4]) vgl. Vorträge über die kinetische Theorie usw., gehalten in Göttingen. Leipzig 1914.

sammengesetzt ist aus einem Debyeschen und einem Einsteinschen Glied.

Für die eine monochromatische Eigenfrequenz, die im Einsteinschen Gliede vorkommt, wird hier wieder die Reststrahlenfrequenz eingesetzt. Es ist dies unter folgendem Gesichtspunkt bemerkenswert: es hatte sich früher gezeigt, daß das Einsteinsche Aperçu keine theoretische Rechtfertigung aufweisen kann, solange man es mit einatomigen Verbindungen zu tun hat, mit denen ja eben früher im wesentlichen gerechnet wurde. Jetzt, bei Betrachtung zweiatomiger Verbindungen, ist wegen des Vorhandenseins der Reststrahlen ohne weiteres plausibel, daß diese Frequenz auch für die spezifische Wärme eine Rolle spielen kann.

5. Hatte Nernst nach der Einsteinschen Arbeit als erster die Formel für die spezifische Wärme einatomiger Verbindungen ohne theoretische Erklärung praktisch verbessert, so konnte er nach Erscheinen der Arbeiten von Debye, Born und v. Kármán eine Begründung für seine Veränderung dieser neuen Formeln angeben, die in ihrer Einfachheit ihres gleichen sucht.

Nach Nernst sollen nämlich bei zweiatomigen Verbindungen die Moleküle die Rolle der Debyeschen Atome (bei einatomigen Körpern!) spielen. Ihre Schwingungen ergeben in der spezifischen Wärmeformel daher das Debye-Glied.

Außerdem gibt es aber noch eine intramolekulare Atomschwingung, die für alle Moleküle gemeinsam, für den betrachteten Körper charakteristisch ist: die Reststrahlenfrequenz, deren Wert im ursprünglichen Einsteinschen Sinne in das zweite Glied eingesetzt wird; dies ist das Einstein-Glied.

6. Die Nernstsche Formel kompensiert nahezu die Differenzen, die bei Benützung der Debyeschen noch gegen die Erfahrung auftreten. Es liegt nahe, mit der Formel selbst für diese Formel auch die von Nernst gegebene theoretische Erklärung anzunehmen. Doch sprechen dagegen die Schlüsse, die Bragg[1]) aus seinen Photographien von Röntgenstrahlenbeugung an zweiatomigen Kristallen gezogen hat. Er findet nämlich, daß bei

[1]) Proc. Roy. Soc. 1913.

NaCl z. B. alle Atome gleichweit voneinander entfernt sind; so zwar, daß sie in den Ecken eines kubischen Gitters liegen; dabei ist ein Atom Na stets von 6 Atomen Cl, ebenso ein Atom Cl stets von 6 Atomen Na umgeben.

Kurz, er findet dasselbe Bild für den Bau dieses Kristalls, das zuerst von Madelung[1]) zur Bestimmung der Reststrahlenfrequenz aus der Kompressibilität aufgestellt wurde und das auch für die spezifische Wärme zweiatomiger Körper von Born und v. Kármán[2]) vorgeschlagen, von Thirring[3]) für hohe Temperaturen benutzt wurde.

7. Nun hatte Debye schon auf dem Göttinger Kongreß die Vermutung ausgesprochen, daß die Nernstsche Formel auch unter Zugrundelegung dieses Bildes sich theoretisch werde erklären lassen. Er ließ sich dabei leiten von der Zweiteilung des Spektrums im Falle eines linearen zweiatomigen Körpers, bei dem sich in der Grenze für großes Massenverhältnis zeigt, daß die (mittlere) Frequenz des „oberen" Spektrums und die maximale Frequenz des „unteren" sich verhalten wie die Wurzeln aus den Atommassen. Dieselbe Beziehung findet sich auch bei den beiden Frequenzen, die Nernst für einige Substanzen in seine Formel eingesetzt hat.[4])

Der Haupteinwand gegen Debye war damals der, daß ja auf Grund dieses Bildes von Born in der mehrfach zitierten Arbeit fünf verschiedene Reststrahlenfrequenzen gefunden worden seien; der Widerspruch dieses Resultates mit der Erfahrung[5]) war freilich geeignet, das Vertrauen zu dem Bornschen Bilde zu erschüttern. Waren auf dem Kongreß auch die letzten Rubensschen Resultate noch nicht veröffentlicht, (wonach die scheinbare Zweiteilung der Reststrahlenlinien durch eine Absorptionslinie des Wasserdampfes sich erklärte), so war doch die Diskrepanz der Bornschen Rechnung mit den damals bekannten Reststrahlenversuchen offenkundig.

---

[1]) E. Madelung, Phys. Zeitschr. 1910.
[2]) vgl. S. 3 Anm. 1.
[3]) Phys. Zeitschr. 15 p. 127 u. 180, 1914.
[4]) vgl. Göttinger Vorträge l. c. S. 3 Anm. 4.
[5]) M. Rubens, Berliner Berichte 1913 u. 1914.

Im folgenden soll nun gezeigt werden:

1. daß auf Grund des Madelungschen Bildes eine Zweiteilung des akustischen Spektrums sich ergibt, bei der die Schwingungszahlen des einen Bereiches in der Grenze zu den Schwingungszahlen des anderen Bereiches sich verhalten wie die Wurzeln aus den Atommassen;

2. daß der Bornsche Satz von der Verteilungsdichte der Eigenschwingungen einatomiger Kristalle sich auf die zweiatomigen erweitern läßt;

3. daß es nur eine Reststrahlenfrequenz gibt;

4. daß diese Reststrahlenfrequenz sich auffassen läßt als Mittelwert des zweiten Spektralbereiches des akustischen Spektrums, womit

5. die Nernstsche Formel für die spezifische Wärme von 1913 auf Grund des atomistischen Bildes als Näherungsformel begründet ist.

§ 1.

Die Bewegungsgleichungen.

Für den regulären zweiatomigen Kristall sei das folgende Schema zugrunde gelegt: Jede der beiden Atomarten für sich ist auf einem flächenzentrierten kubischen Gitter gelagert. Die Kantenlänge des Elementarwürfels sei für beide Gitter dieselbe.

Die beiden Gitter sind so ineinandergeschoben, daß in den Richtungen der Würfelkanten alle Atome gleichen Abstand voneinander haben. Es entsteht dadurch ein neues kubisches Gitter, dessen Kubuskantenlänge halb so groß ist wie die der Elementarwürfel. Im neuen Gitter sind jetzt nur die Würfelecken mit Atomen belegt, und zwar so, daß ein Atom der einen Art in Richtung jeder Würfelkante von zwei Atomen der anderen Art eingeschlossen ist.

Die Kräfte, die auf ein Atom wirken, seien durch folgende Postulate festgelegt:

1. Die potentielle Energie eines Atoms soll eine quadratische Funktion der relativen Verrückungen der übrigen Atome sein;

oder, was dasselbe ist: Die Kräfte sollen dem Hookeschen Gesetz genügen.

2. Beim Übergang zu unendlich kleinem Atomabstand sollen die Bewegungsgleichungen übergehen in die gewöhnlichen elastischen Differentialgleichungen kubischer Kristalle.

3. Die Kräfte sollen so schnell mit der Entfernung abnehmen, daß die Anzahl der auftretenden Molekularkonstanten die Konstantenzahl der gewöhnlichen phänomenologischen Differentialgleichungen nicht überschreitet.

Bedeuten nun l, m, n die Ordnungszahlen eines Atoms in den drei Würfelkantenrichtungen, $u_{lmn}\, v_{lmn}\, w_{lmn}$ die Komponenten der Verrückungen eines Atoms an der Stelle lmn im Gitter, so wird den erwähnten Postulaten genügt[1]) durch die Gleichungen:

$$
\begin{aligned}
M_2\, \ddot{u}_{l,m,n} = {} & \alpha \left(u_{l+1,m,n} + u_{l-1,m,n} - 2\, u_{lmn}\right) \\
& + \beta \left(u_{l,m+1,n} + u_{l,m-1,n} + u_{l,m,n+1} + u_{l,m,n-1} - 4\, u_{lmn}\right) \\
& + \gamma \left(u_{l+1,m+1,n} + u_{l+1,m-1,n} + u_{l+1,m,n+1} + u_{l+1,m,n-1}\right. \\
& \quad + u_{l-1,m+1,n} + u_{l-1,m-1,n} + u_{l-1,m,n+1} + u_{l-1,m,n-1} \\
& \quad - 8\, u_{lmn} \\
& \quad + v_{l+1,m+1,n} + v_{l-1,m-1,n} - v_{l+1,m-1,n} - v_{l-1,m+1,n} \\
& \quad \left. + w_{l+1,m,n+1} + w_{l-1,m,n-1} - w_{l+1,m,n-1} - w_{l-1,m,n+1}\right)
\end{aligned}
\tag{1}
$$

Hiebei bedeutet M_2 die Masse des Atoms an der Stelle l, m, n.

Aus (1) erhält man die zwei anderen Komponenten der Bewegungsgleichung, wenn man in ihr zyklisch u durch v bezw. w ersetzt und die Zunahmen der Indices ebenso zyklisch verschiebt (statt $u_{l,m-1,n}$ hat man also zu schreiben $v_{l,m,n-1}$ bezw. $w_{l-1,m,n}$).

Für zwei verschiedene Atomarten werden wir zweckmäßig festsetzen, daß die Atome der Masse M_2 sich im Gitter an Stellen gerader Indicessumme (d. h. wo $l+m+n =$ gerade Zahl) befinden, die Atome der Masse M_1 aber an Stellen ungerader

---

[1]) vgl. Born und v. Kármán l. c. (Fig. 1). Hier werden zunächst fünf Konstanten $\alpha\beta\gamma\delta\varkappa$ eingeführt; unsere Gleichungen (1) entstehen, wenn man, wie nachträglich durch Born und Kármán geschieht, $\delta = 0$, $\varkappa = \gamma$ setzt.

Indicessumme. Seien l, m, n gerade Zahlen, so werden wir die Bewegungsgleichung eines Nachbaratoms schreiben können

$$\text{(1 a)} \qquad \left\{ M_1 \ddot{u}_{l+1,m,n} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Rechte Seite von (1), in der statt} \\ \text{jedes ersten Index eine um eine} \\ \text{Einheit größere Zahl steht als in (1)} \end{array} \right. \right.$$

Der Einfachheit halber sei der Kristall als unendlich groß betrachtet, so daß keine Grenzbedingungen eingeführt werden müssen.

Schreiben wir für die Komponenten der Verrückung eines Atoms mit gerader Indicessumme kurz u_2, v_2, w_2, für die eines Atoms mit ungerader Indicessumme u_1, v_1, w_1, so können wir die Bewegungsgleichungen befriedigen durch den Ansatz:

$$\text{(2)} \qquad \left\{ \begin{array}{l} u_{\underset{1}{2}} = x_{\underset{1}{2}}\, e^{i\omega t}\, e^{i(l\varphi + m\psi + n\chi)} \\ v_{\underset{1}{2}} = x_{\underset{3}{4}}\, e^{i\omega t}\, e^{i(l\varphi + m\psi + n\chi)} \\ w_{\underset{1}{2}} = x_{\underset{5}{6}}\, e^{i\omega t}\, e^{i(l\varphi + m\psi + n\chi)} \end{array} \right.$$

Dann bedeutet ω die Schwingungszahl eines Atoms in 2π Sekunden, φ, ψ, χ die Phasendifferenzen zweier Nachbaratome in den Richtungen der Würfelkanten.

Durch Einsetzen der Lösungen (2) in (1), (1 a) und die übrigen Komponenten der Bewegungsgleichungen erhält man zur Bestimmung der $x_1, \cdots, x_6$ die Gleichungen:

$$\text{(3)} \qquad \left\{ \begin{array}{l} a_1 x_1 + b_1 x_2 + c_3 x_3 + 0 + c_2 x_5 + 0 = M_1 \omega^2 x_1 \\ b_1 x_1 + a_1 x_2 + 0 + c_3 x_4 + 0 + c_2 x_6 = M_2 \omega^2 x_2 \\ c_3 x_1 + 0 + a_2 x_3 + b_2 x_4 + c_1 x_5 + 0 = M_1 \omega^2 x_3 \\ 0 + c_3 x_2 + b_2 x_3 + a_2 x_4 + 0 + c_1 x_6 = M_2 \omega^2 x_4 \\ c_2 x_1 + 0 + c_1 x_3 + 0 + a_3 x_5 + b_3 x_6 = M_1 \omega^2 x_5 \\ 0 + c_2 x_2 + 0 + c_1 x_4 + b_3 x_5 + a_3 x_6 = M_2 \omega^2 x_6 \end{array} \right.$$

In (3) sind die Abkürzungen benutzt:

$$\text{(4)} \qquad \left\{ \begin{array}{l} a_1 = 2\alpha + 4\beta + 4\gamma \left(2 - \cos\varphi (\cos\psi + \cos\chi)\right) \\ b_1 = -\left(2\alpha \cos\varphi + 2\beta (\cos\psi + \cos\chi)\right) \\ c_1 = 4\gamma \sin\psi \sin\chi \end{array} \right.$$

$$\left.\begin{matrix} a_2, a_3 \\ b_2, b_3 \\ c_2, c_3 \end{matrix}\right\} \text{ entstehen daraus durch zyklische Vertauschung von } \varphi, \psi, \chi.$$

Aus der Determinante von (3) läßt sich dann ω^2 als Funktion von φ, ψ und χ berechnen. Bevor wir auf diese Betrachtungen eingehen, soll aber die Erweiterung des Bornschen Satzes auf zweiatomige Kristalle bewiesen werden. Der Satz von Born lautet:

„Für einatomige Kristalle, die den Gleichungen (1) genügen, ist die Anzahl Eigenschwingungen im Phasenbezirk $\Delta\varphi\,\Delta\psi\,\Delta\chi$ gleich:

$$3N\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \cdot \Delta\varphi\,\Delta\psi\,\Delta\chi,$$

wo N die Anzahl Atome bedeutet. Durch die Verknüpfung der φ, ψ, χ [1]) mit der Wellenlänge λ kann man diese Anzahl auch in der Form schreiben:

$$V \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\Omega,$$

wo V das Volumen des Kristalls, $d\Omega$ das Element der Einheitskugelfläche bedeutet".

In § 2 soll nun die Erweiterung dieses Satzes gegeben werden.

§ 2.

Erweiterung des Bornschen Satzes.

Dieses Ziel ist erreicht, wenn wir solche Koordinaten gefunden haben, die kinetische und potentielle Energie als reine Quadratsummen darstellen.

---

[1]) Es ist nämlich

$$\varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} p, \psi = \frac{2\pi a}{\lambda} q, \chi = \frac{2\pi a}{\lambda} \cdot r,$$

wo p, q, r die Richtungscosinusse der Wellennormale gegen die Kanten, a = Atomabstand, λ = Wellenlänge.

Um sie zu finden, transformiert[1]) man die Gleichungen (4) durch folgende Festsetzungen:

(5)
$$\begin{cases} y_{1,3,5} = \sqrt{M_1} \cdot x_{1,3,5} \\ y_{2,4,6} = \sqrt{M_2} \cdot x_{2,4,6} \end{cases}$$

(6 a)
$$\begin{cases} \frac{a_1}{M_1} = a_{11}; \quad \frac{a_2}{M_1} = a_{33}; \quad \frac{a_3}{M_1} = a_{55} \\ \frac{a_1}{M_2} = a_{22}; \quad \frac{a_2}{M_2} = a_{44}; \quad \frac{a_3}{M_2} = a_{66} \end{cases}$$

(6 b)
$$\begin{cases} \frac{c_3}{M_1} = a_{13} = a_{31}; \quad \frac{c_3}{M_2} = a_{24} = a_{42} \\ \frac{c_2}{M_1} = a_{15} = a_{51}; \quad \frac{c_2}{M_2} = a_{26} = a_{62} \\ \frac{c_1}{M_1} = a_{35} = a_{53}; \quad \frac{c_1}{M_2} = a_{46} = a_{64} \end{cases}$$

(6 c)
$$\begin{cases} \frac{b_1}{\sqrt{M_1 M_2}} = a_{12} = a_{21} \\ \frac{b_2}{\sqrt{M_1 M_2}} = a_{34} = a_{43} \\ \frac{b_3}{\sqrt{M_1 M_2}} = a_{56} = a_{65} \end{cases}$$

---

[1]) Diese Transformation ist nötig, weil die x_i der Gleichungen (4) den Orthogonalitätsbedingungen nicht genügen, d. h. weil nicht gilt

$$\sum_1^6{}^{\alpha} x_{i\alpha} x_{k\alpha} = 0 \qquad i \neq k$$

$$\sum_1^6{}^{i} x_{i\alpha} x_{i\beta} = 0 \qquad \alpha \neq \beta$$

Dann erhalten die Gleichungen (4) die Form

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} a_{11}y_1+a_{12}y_2+a_{13}y_3+\ 0\ +a_{15}y_5+\ 0\ =\omega^2 y_1\\ a_{21}y_1+a_{22}y_2+\ 0\ +a_{24}y_4+\ 0\ +a_{26}y_6=\omega^2 y_2\\ a_{31}y_1+\ 0\ +a_{33}y_3+a_{34}y_4+a_{35}y_5+\ 0\ =\omega^2 y_3\\ \ 0\ +a_{42}y_2+a_{43}y_3+a_{44}y_4+\ 0\ +a_{46}y_6=\omega^2 y_4\\ a_{51}y_1+\ 0\ +a_{53}y_3+\ 0\ +a_{55}y_5+a_{56}y_6=\omega^2 y_5\\ \ 0\ +a_{62}y_2+\ 0\ +a_{64}y_4+a_{65}y_5+a_{66}y_6=\omega^2 y_6 \end{array}\right.$$

Die Determinante von (7)

$$(8)\quad \left|\begin{array}{cccccc} a_{11}^{(1)} & a_{12} & a_{13} & 0 & a_{15} & 0\\ a_{21} & a_{22}^{(1)} & 0 & a_{24} & 0 & a_{26}\\ a_{31} & 0 & a_{33}^{(1)} & a_{34} & a_{35} & 0\\ 0 & a_{42} & a_{43} & a_{44}^{(1)} & 0 & a_{46}\\ a_{51} & 0 & a_{53} & 0 & a_{55}^{(1)} & a_{56}\\ 0 & a_{62} & 0 & a_{64} & a_{65} & a_{66}^{(1)} \end{array}\right| = 0$$

ergibt 6 reelle Werte für ω^2. In (8) sind die Abkürzungen benutzt:

$$(9)\quad \left\{\begin{array}{l} a_{11}^{(1)} = a_{11} - \omega^2\\ a_{22}^{(1)} = a_{22} - \omega^2\\ \cdots\\ a_{66}^{(1)} = a_{66} - \omega^2 \end{array}\right.$$

Aus (8) folgen je 6 Werte für $y_1, y_2 \cdots y_6$, entsprechend der Anzahl der Wurzeln. Bezeichnet man die zu den 6 Werten von α^2 gehörigen Lösungen

$$(10)\quad \left\{\begin{array}{l} \text{für } y_1 \text{ mit } y_{11}, y_{12}, y_{13}, \cdots, y_{16}\\ \text{für } y_2 \text{ mit } y_{21}, y_{22}, y_{23}, \cdots, y_{26}\\ \qquad\qquad \text{usw.},\\ \text{für } y_6 \text{ mit } y_{61}, y_{62}, y_{63}, \cdots, y_{66} \end{array}\right.$$

so bestehen nach (7) die Orthogonalitätsbedingungen ebenso wie bei dem bekannten Hauptachsenproblem in 3 Dimensionen:

$$\left.\begin{aligned} &(11) && \sum_1^{6k} y_{\alpha k}\, y_{\beta k} = 0 \\ &(11') && \sum_1^{6i} y_{i\alpha}\, y_{i\beta} = 0 \end{aligned}\right\} \text{ für } \alpha \neq \beta.$$

Da durch (8) nur die Verhältnisse der y_i festgelegt sind, so kann man ihren Absolutwert noch festlegen durch die Gleichung

$$(12) \qquad \sum_1^{6i} y_{ik}^2 = \frac{1}{N} (= \text{beliebige Konstante}).$$

Dann folgt aus (7) noch

$$(12') \qquad \sum_1^{6k} y_{ik}^2 = \frac{1}{N}.$$

Führt man jetzt durch die Gleichungen (13) neue Koordinaten Q, R ein als lineare Funktion der Verrückungen u, v, w (von denen sogleich gezeigt werden wird, daß sie vermöge der gewählten Koeffizienten y die Eigenschaft von Normalkoordinaten haben)

$$(13) \quad \left\{\begin{aligned} Q_k' &= \sum_{\substack{l,m,n \\ \text{ungerade}}} u_{l,m,n}(y_{1k}\cos\Omega) + v_{l,m,n}(y_{3k}\cos\Omega) + w_{l,m,n}(y_{5k}\cos\Omega) \\ R_k' &= \sum_{\substack{l,m,n \\ \text{gerade}}} u_{l,m,n}(y_{2k}\cos\Omega) + v_{l,m,n}(y_{4k}\cos\Omega) + w_{l,m,n}(y_{6k}\cos\Omega) \\ Q_k'' &= \sum_{\substack{l,m,n \\ \text{ungerade}}} u_{l,m,n}(y_{1k}\sin\Omega) + v_{l,m,n}(y_{3k}\sin\Omega) + w_{l,m,n}(y_{5k}\sin\Omega) \\ R_k'' &= \sum_{\substack{l,m,n \\ \text{gerade}}} u_{l,m,n}(y_{2k}\sin\Omega) + v_{l,m,n}(y_{4k}\sin\Omega) + w_{l,m,n}(y_{6k}\sin\Omega) \end{aligned}\right.$$

(wobei Ω eine Abkürzung für $l\varphi + m\psi + n\chi$ ist; man müßte genauer schreiben $\Omega_{l,m,n}$), so wird (analog wie beim Beweise von Born und v. Kármán[1]) für einatomige Körper) jetzt:

[1]) M. Born und Th. v. Kármán, Phys. Zschr. 14 p. 65, 1913.

$$(14)\quad \left\{\begin{array}{l} u_{l,m,n}\ \text{ungerade} = \int_0^{2\pi}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \sum_1^6{}_k \{ Q_k' y_{1k} \cos\Omega + Q_k'' y_{1k} \sin\Omega \} \cdot \frac{N}{(2\pi)^3} d\varphi\, d\psi\, d\chi \\ u_{l,m,n}\ \text{gerade} = \int_0^{2\pi}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \sum_1^6{}_k \{ R_k' y_{2k} \cos\Omega + R_k'' y_{2k} \sin\Omega \} \cdot \frac{N}{(2\pi)^3} d\varphi\, d\psi\, d\chi \\ \vdots \\ w_{l,m,n}\ \text{gerade} = \int_0^{2\pi}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \sum_1^6{}_k \{ R_k' y_{6k} \cos\Omega + R_k'' y_{6k} \sin\Omega \} \cdot \frac{N}{(2\pi)^3} d\varphi\, d\psi\, d\chi \end{array}\right.$$

(14) wird aus (13) erhalten, indem man die Q_k' und R_k' mit $y_{ik}\cos\Omega$, die Q_k'' und R_k'' mit $y_{ik}\sin\Omega$ multipliziert und dann die Summation und Integration ausführt. Wegen (11), (11'), (12), (12') und des Nullwerdens von $\int_0^{2\pi}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \cos\Omega \sin\Omega\, d\varphi\, d\psi\, d\chi$ entsteht so (14). Nimmt man nun für N die Anzahl Atome einer Art im Kristall, so wird für die kinetische Energie T und die potentielle Φ schließlich gefunden

$$(16)\quad \left\{\begin{array}{l} T = \frac{M_1}{2} \int_0^{2\pi}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \sum_1^6{}_k (\dot{Q}_k'^2 + \dot{Q}_k''^2) \frac{N}{(2\pi)^3} d\varphi\, d\psi\, d\chi \\ \quad + \frac{M_2}{2} \int_0^{2\pi}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \sum_1^6{}_k (\dot{R}_k'^2 + \dot{R}_k''^2) \frac{N}{(2\pi)^3} d\varphi\, d\psi\, d\chi \\ \Phi = \frac{M_1}{2} \int_0^{2\pi}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \sum_1^6{}_k \omega_k^2 (Q_k'^2 + Q_k''^2) \frac{N}{(2\pi)^3} d\varphi\, d\psi\, d\chi \\ \quad + \frac{M_2}{2} \int_0^{2\pi}\!\!\int\!\!\int\!\!\int \sum_1^6{}_k \omega_k^2 (R_k'^2 + R_k''^2) \frac{N}{(2\pi)^3} d\varphi\, d\psi\, d\chi \end{array}\right.$$

Damit können wir die Erweiterung des Bornschen Satzes folgendermaßen aussprechen:

„Auch für zweiatomige reguläre Kristalle vom Schema der

Gleichung (1) ist die Anzahl Eigenschwingungen pro $\Delta\varphi\,\Delta\psi\,\Delta\chi$ gegeben durch

$$d\mathfrak{N} = V \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\omega$$

wo V das Volum des Kristalls, $d\omega$ das Element der Einheitskugelfläche bedeutet.“ [1])

§ 3.

Die Zweiteilung des akustischen Spektrums.

Jetzt soll die Determinante der Gleichung (3) aus § 1 betrachtet werden, durch die die Frequenzen ω als Funktion der φ, ψ, χ und der Konstanten α, β, γ der Bewegungsgleichung (1) implizit gegeben sind. Sie ist identisch mit der Determinante (8) in § 2; hier wird sie in der Form (17) gegeben, damit die Bedeutung der Glieder $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, \ldots, c_3$ leichter ersichtlich ist: Aus den Gleichungen (4) § 1 ist diese Bedeutung unmittelbar abzulesen. In geeigneter Transposition der Reihen lautet sie

$$(17) \quad \begin{vmatrix} (a_1 - M_1\omega^2) & c_3 & c_2 & b_1 & 0 & 0 \\ c_3 & (a_2 - M_1\omega^2) & c_1 & 0 & b_2 & 0 \\ c_2 & c_1 & (a_3 - M_1\omega^2) & 0 & 0 & b_3 \\ b_1 & 0 & 0 & (a_1 - M_2\omega^2) & c_3 & c_2 \\ 0 & b_2 & 0 & c_3 & (a_2 - M_2\omega^2) & c_1 \\ 0 & 0 & b_3 & c_2 & c_1 & (a_3 - M_2\omega^2) \end{vmatrix} = 0$$

Es soll nun der Grenzfall betrachtet werden, daß $M_2 \ll M_1$, so daß $\frac{M_2}{M_1} \ll 1$ bezw. $\frac{M_1}{M_2} \gg 1$. Dann können also:

---

[1]) $\varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} \cos\alpha$ | $\psi = \frac{2\pi a}{\lambda} \cos\beta$ | $\chi = \frac{2\pi a}{\lambda} \cos\gamma$

Es ist $d\varphi\, d\psi\, d\chi$ durch $\lambda, \alpha, \beta, \gamma$ auszudrücken.

Dies sind auch nur drei Variable (wegen $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$).

Nach der Transformation erhält man den letzten Ausdruck für $d\mathfrak{N}$.

α, β, γ = Richtungswinkel; a = Atomabstand)

einerseits: (1.) Glieder die $\sim \frac{M_2}{M_1}$ gehen, vernachlässigt werden gegen Glieder von der Ordnung des Proportionalitätsfaktors;

andererseits: (2.) Glieder, die nicht $\sim \frac{M_1}{M_2}$ gehen, vernachlässigt werden gegen Glieder, die mit $\frac{M_1}{M_2}$ multipliziert sind; je nachdem man sich für die „großen“ oder „kleinen“ Wurzeln interessiert.

Um Fall (1) zu gewinnen, d. h. um die unter 1. angegebene Vernachlässigung eintreten lassen zu können, multipliziert man die Determinante (17) mit $\frac{1}{M_1}$. Mit der unter 1. angedeuteten Vernachlässigung erhält man dann statt (17) die Gleichung (18)

$$(18)\quad \begin{vmatrix} \underline{a_1}-\omega^2 & \underline{c_3} & \underline{c_2} & \underline{b_1} & 0 & 0 \\ \underline{c_3} & \underline{a_2}-\omega^2 & c_1 & 0 & \underline{b_2} & 0 \\ \underline{c_2} & \underline{c_1} & \underline{a_3}-\omega^2 & 0 & 0 & \underline{b_3} \\ \underline{b_1} & 0 & 0 & \underline{a_1} & \underline{c_3} & \underline{c_2} \\ 0 & \underline{b_2} & 0 & \underline{c_3} & \underline{a_2} & \underline{c_1} \\ 0 & 0 & \underline{b_3} & \underline{c_2} & \underline{c_1} & \underline{a_3} \end{vmatrix} = 0$$

Die unterstrichenen Größen bedeuten hiebei die nicht unterstrichenen aus (17), dividiert durch M_1.

Mit Hilfe der Gleichungen (4) § 1 sieht man sofort ein, daß für $\varphi = \psi = \chi = 0$ Gleichung (8) sich reduziert auf $(\omega^2)^3 = 0$; denn hierfür wird

$$(19)\quad \begin{cases} a_1 = a_2 = a_3 = -a = \text{const.} = 2\alpha + 4\beta \\ b_1 = b_2 = b_3 = a = -\text{const.} = -(2\alpha + 4\beta) \\ c_1 = c_2 = c_3 = 0 \end{cases}$$

d. h. es verschwinden alle Terme links der Diagonale, wenn man noch die 4. zur 1., die 5. zur 2., die 6. zur 3. Kolonne addiert, und es reduziert sich die Determinente auf $(\omega^2)^3$.

Die Summe der Wurzeln ist allgemein der negativ genommene Koeffizient des Gliedes mit ω^4; die „mittlere“ Wurzel ist daher gleich

$$(20)\qquad \overline{\omega_1^2} = \frac{1}{3}\left\{\begin{array}{r} \underline{a_1}+\underline{a_2}+\underline{a_3} - \underline{b_1}^2\dfrac{\underline{a_2}\,\underline{a_3}-\underline{c_1}^2}{A} \\ - \underline{b_2}^2\dfrac{\underline{a_3}\,\underline{a_1}-\underline{c_2}^2}{A} \\ - \underline{b_3}^2\dfrac{\underline{a_1}\,\underline{a_2}-\underline{c_3}^2}{A} \end{array}\right\} \text{ wo } A = \begin{vmatrix} \underline{a_1} & \underline{c_3} & \underline{c_2} \\ \underline{c_3} & \underline{a_2} & \underline{c_1} \\ \underline{c_2} & \underline{c_1} & \underline{a_3} \end{vmatrix}$$

Alle Glieder des Ausdrucks (20) sind von der Ordnung $\frac{1}{M_1}$; für $\varphi = \psi = \chi = \frac{\pi}{2}$ wird das mittlere $\overline{\omega_1^2}$,

$$\overline{\omega_1^2} = \frac{2\alpha + 4\beta + 8\gamma}{M_1};$$

also

$$(21)\qquad \overline{\omega_1} = \sqrt{\overline{\omega_1^2}} = \frac{\sqrt{2\alpha + 4\beta + 8\gamma}}{\sqrt{M_1}}.$$

Um den oben mit 2. bezeichneten Fall zu erhalten, d. h. um die dort genannten Vernachlässigungen eintreten lassen zu können, multipliziert man die drei ersten Reihen von (17) mit $\frac{1}{M_2}$, die drei letzten mit $\frac{M_1}{M_2^2}$. In der besprochenen Vernachlässigung wird dann aus (17):

$$(22)\qquad \begin{vmatrix} \omega^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega^2 & 0 & 0 & 0 \\ \overline{b_1} & 0 & 0 & (\overline{a_1}-\omega^2) & \overline{c_3} & \overline{c_2} \\ 0 & \overline{b_2} & 0 & \overline{c_3} & (\overline{a_2}-\omega^2) & \overline{c_1} \\ 0 & 0 & \overline{b_3} & \overline{c_2} & \overline{c_1} & (\overline{a_3}-\omega^2) \end{vmatrix} = 0.$$

Nach der Vernachlässigung ist die weitere Division der letzten Reihen durch $\frac{M_1}{M_2}$ vorgenommen, wodurch (22) entstand; hierin bedeuten also die überstrichenen Buchstaben die nicht-überstrichenen aus (17), dividiert durch M_2.

Statt (22) kann nun geschrieben werden:

$$(23)\quad \begin{cases} \text{a)} & (\omega^2)^3 = 0 \\ \text{b)} & \begin{vmatrix} \overline{a_1} - \omega^2 & \overline{c_3} & \overline{c_2} \\ \overline{c_3} & \overline{a_2} - \omega^2 & \overline{c_1} \\ \overline{c_2} & \overline{c_1} & \overline{a_3} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \end{cases}$$

d. h. (22) kann befriedigt werden, entweder durch (23 a) oder durch (23 b).

Das Absolutglied von (23 b) kann niemals verschwinden, denn vergleicht man dies Absolutglied (24)

$$(24)\quad \begin{vmatrix} \overline{a_1} & \overline{c_3} & \overline{c_2} \\ \overline{c_3} & \overline{a_2} & \overline{c_1} \\ \overline{c_2} & \overline{c_1} & \overline{a_3} \end{vmatrix}$$

mit Gleichung (4) § 1, so erkennt man folgendes:

Der Ausdruck $2\alpha + 4\beta$, der nicht an die Veränderlichkeit der φ, ψ, χ gebunden ist, kommt darin zur dritten Potenz vor.

An die φ, ψ, χ gebunden kommt er nur in der zweiten Potenz vor, so daß also ein Nullwerden von (24) abhängig von der Veränderung von φ, ψ und χ unmöglich ist.[1])

Damit kann aber auch keine der Wurzeln verschwinden.

Die im obigen Sinne definierte „mittlere“ Wurzel von (23 b) hat den Wert:

$$20\,\text{a)}\quad \overline{\omega_2^2} = \frac{1}{3}(\overline{a_1} + \overline{a_2} + \overline{a_3})$$

$$= \frac{1}{M_2}\left\{2\alpha + 4\beta + 4\gamma\left(2 - \frac{2}{3}[\cos\varphi\cos\psi + \cos\psi\cos\chi + \cos\chi\cos\varphi]\right)\right\}.$$

---

[1]) Die dazu nötigen Voraussetzungen:

$$2\alpha + 4\beta \gg \gamma$$

und

$$2\alpha + 4\beta \gg 1$$

sind praktisch erfüllt.

Für $\varphi = \psi = \chi = \frac{\pi}{2}$ wird also

$$\overline{\omega_2} = \sqrt{\overline{\omega_2^2}} = \frac{\sqrt{2\alpha + 4\beta + 8\gamma}}{\sqrt{M_2}}. \tag{21 a}$$

Man sieht also: Bei der Voraussetzung $\frac{M_1}{M_2} \gg 1$ verhalten sich die beiden Wurzelbereiche von ω wie die Wurzeln aus den Massen.

In (20) geht $\overline{\omega_1}$ proportional $\frac{1}{\sqrt{M_1}}$.

In (20 a) geht $\overline{\omega_2}$ proportional $\frac{1}{\sqrt{M_2}}$.

Der Proportionalitätsfaktor ist im allgemeinen für $\overline{\omega_1}$ und $\overline{\omega_2}$ nicht derselbe; jedoch ist er von derselben Größenordnung; doch auch dies mit einer Ausnahme: $\overline{\omega_2}$ kann niemals Null werden, wie oben gezeigt wurde; während $\overline{\omega_1}$ für $\varphi = \psi = \chi = 0$ selbst Null wird.

Damit ist aber die Zweiteilung des Spektrums bewiesen.

§ 4.
Übergang zu gleichen Massen.

Für $M_1 = M_2 = M$ muß unsere Determinante (17) sich auf die Determinante dritter Ordnung reduzieren, die sich im Falle ergibt, wo man von Anfang an mit lauter gleichen Massen rechnet.

In diesem letzteren Falle kommt man auf die Determinante[1]):

$$\begin{vmatrix} (a_1 + b_1 - M\omega^2) & c_3 & c_2 \\ c_3 & (a_2 + b_2 - M\omega^2) & c_1 \\ c_2 & c_1 & (a_3 + b_3 - M\omega^2) \end{vmatrix} = 0. \tag{25}$$

Setzen wir nun in der sechsreihigen Determinante $M_1 = M_2 = M$, so lautet sie nach einfacher Umformung:

---

[1]) vgl. M. Born u. Th. v. Kármán l. c.

$$(26)\quad \begin{vmatrix} (a_1+b_1-M\omega^2) & c_3 & c_2 & b_1 & 0 & 0 \\ c_3 & (a_2+b_2-M\omega^2 & c_1 & 0 & b_2 & 0 \\ c_2 & c_1 & (a_3+b_3-M\omega^2) & 0 & 0 & b_3 \\ 0 & 0 & 0 & (a_1-b_1-M\omega^2) & c_3 & c_2 \\ 0 & 0 & 0 & c_3 & (a_2-b_2-M\omega^2) & c_1 \\ 0 & 0 & 0 & c_2 & c_1 & (a_3-b_2-M\omega^2) \end{vmatrix} = 0$$

d. h. sie reduziert sich auf (25) oder auf

$$(25')\quad \begin{vmatrix} (a_1-b_1-M\omega^2) & c_3 & c_2 \\ c_3 & (a_2-b_2-M\omega^2) & c_1 \\ c_2 & c_1 & (a_3-b_3-M\omega^2) \end{vmatrix} = 0$$

Erinnert man sich nun an die Gleichungen (4) § 1, so erkennt man, daß ein Vorzeichenwechsel der b_1, b_2, b_3 unter gleichbleibendem Vorzeichen der a_i und c_i nichts anderes bedeutet als eine Phasenverschiebung um π, für φ, ψ, χ. Eine solche π-Verschiebung kann aber auch aufgefaßt werden als Gleichphasigkeit, wenn man für Nachbaratome entgegengesetztes Vorzeichen für die Amplituden zulassen will. Das letztere haben wir beim Ansatz für den zweiatomigen Körper prinzipiell getan: denn im Lösungsansatz (2) sind für die Verschiebungen von M_1 und M_2 zweierlei Amplituden vorgesehen; wird $M_1 = M_2$, so unterscheiden sich diese Amplituden nur noch dem Vorzeichen nach; und das bedeutet eben, daß (25) und (25') sich nicht wesentlich unterscheiden; der Dispersionsraum ist in beiden Fällen derselbe; wir haben nur die in unserer Willkür liegenden Festsetzungen für sein Bereich bezüglich φ, ψ, χ so gewählt, daß diese Größen das eine Mal zwischen 0 und 2π, das andere Mal zwischen $-\pi$ und $+\pi$ variieren. Die Verhältnisse dieses und des vorigen Paragraphen können noch am Fall des linearen zweiatomigen Kristalls anschaulicher gemacht werden. Wenn wir nur Nachbaratome durch quasielastische Kräfte miteinander verbinden, alle entfernter liegenden aber als unabhängig betrachten, so werden für diesen Fall in verständlicher Symbolik die Bewegungsgleichungen:

$$(26)\quad \begin{cases} M_2\,\ddot{u}_l & = a\,(u_{l+1} + u_{l-1} - 2\,u_l \quad) \\ M_2\,\ddot{u}_{l+1} & = a\,(u_{l+2} + u_l \quad - 2\,u_{l+1}) \end{cases}$$

wobei nur longitudinale Wellen als möglich vorausgesetzt sind. Durch den Lösungsansatz

$$(27) \qquad \begin{cases} u_{\text{gerade}} = \chi_2 \, e^{i\omega t} \, e^{il\varphi} \\ u_{\text{ungerade}} = x_1 \, e^{i\omega t} \, e^{il\varphi} \end{cases}$$

entsteht hier die Dispersionsgleichung:

$$(28) \qquad \begin{vmatrix} 2a - M_1\omega^2 & -2a\cos\varphi \\ -2a\cos\varphi & 2a - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

deren Lösung sehr einfach ist und bekanntlich lautet:

$$(29) \quad \omega^2 = \frac{a}{M_1 M_2}\left\{M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2\cos 2\varphi}\right\}$$

Sei nun $M_2 \ll M_1$, so erhält man hierdurch zwei getrennte Spektren, die den beiden Wurzelvorzeichen entsprechen.

Die Grenzen dieser Spektren sind für das negative Vorzeichen:

$$(30) \quad \text{Unteres Spektrum} \qquad \begin{cases} \omega_1^2(0) = 0 = \omega_1^2(\pi) \\ \omega_1^2\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{2a}{M_1} \end{cases}$$

für das positive Vorzeichen:

$$(30') \quad \text{Oberes Spektrum} \qquad \begin{cases} \omega_2^2(0) = \frac{2a}{M_2}\left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right) = \omega_2^2(\pi) \\ \omega_2^2\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{2a}{M_2} \end{cases}$$

1. In der Grenze, für $\frac{M_2}{M_1} = 0$, wird hier das obere Spektrum zu einer Linie zusammengedrängt. Das ist physikalisch verständlich, denn

$$\begin{array}{ccccccc} M_1 & M_2 & M_1 & M_2 & M_1 & M_2 & M_1 \\ \bigcirc & \cdot & \bigcirc & \cdot & \bigcirc & \cdot & \bigcirc \end{array}$$

die M_1 liegen wegen ihrer großen Masse fest, und die M_2 sind wirklich quasielastisch an ihre Gleichgewichtslage gebunden, können somit nur eine einzige Eigenschwingung besitzen. — Daß im dreidimensionalen Fall auch für $\lim \frac{M_2}{M_1} = 0$ das obere Spek-

trum eine endliche Breite behält (was also hiezu im Gegensatz steht), erklärt sich daraus, daß wir nicht nur Nachbaratome, sondern auch die unter sich gleichen Atome miteinander elastisch verbunden denken. Darauf soll gleich zurückgekommen werden

2. Der andere Grenzfall, nämlich der gleichen Massen, darf keine Trennung des Spektrums ergeben. Daß scheinbar doch zwei Spektren vorhanden sind (die sich aber überdecken), entspricht dem Lösungsansatz (26), wie das auf S. 19 näher begründet ist.

Dieser Grenzfall also, für den $M_1 = M_2 = M$ zu setzen ist, ergibt im Gegensatz zu den Gleichungen (30) und (30′) die Werte:

$$(31) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \omega_1^2\left(\frac{\pi}{2}\right) = \omega_2^2\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{2a}{M} \\ \omega_1^2(0) = 0\,;\ \omega_2^2(0) = \frac{4a}{M} \end{array} \right.$$

Die Gleichung (29) vereinfacht sich zu

$$(32) \qquad \omega^2 = \frac{2a}{M}(1 \pm \cos\varphi).$$

Für gleiche Massen gilt also nicht mehr (vgl. (30)) die Bezeichnung:

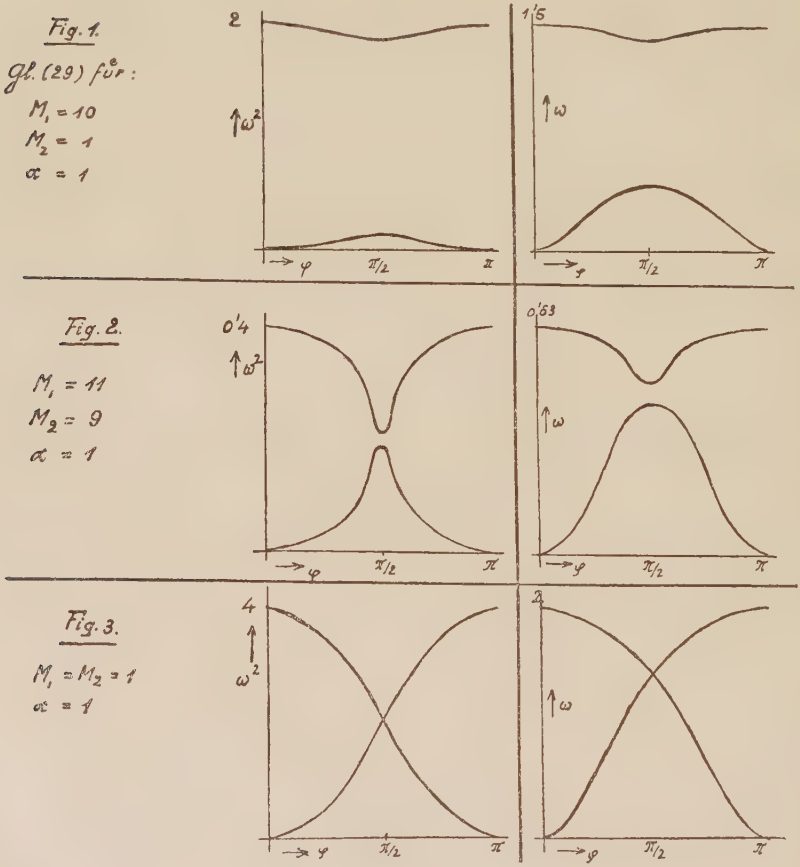
$$(33) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \omega_1^2(0) = \omega_1^2(\pi) \\ \omega_2^2(0) = \omega_2^2(\pi) \end{array} \right\}$$

sondern

$$(33) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \omega_1^2(0) = \omega_2^2(\pi) \\ \omega_2^2(0) = \omega_1^2(\pi) \end{array} \right\}$$

Zur qualitativen Illustration des Übergangs von $\frac{M_2}{M_1} \ll 1$ bis $\frac{M_2}{M_1} = 1$ dienen die folgenden Kurven. Im ω^2-Spektrum ergeben sich „oberes“ und „unteres“ Spektrum als streng symmetrisch; solange M_2 nicht genau gleich M_1, existiert bei $\varphi = \frac{\pi}{2}$ in beiden Spektren eine Tangente parallel der

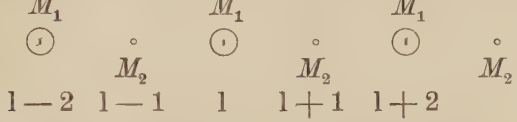
φ-Achse; jedoch wird die Kurve in der Nähe von $\frac{\pi}{2}$ immer steiler, je mehr sich $\frac{M_2}{M_1}$ der Einheit nähert; für $M_2 = M_1$ endlich verschwindet diese Tangente, um in die durch Gleichung (32) dargestellte Kurve überzugehen. In den Figuren wird die Spektra für ω und ω^2 nebeneinander gezeichnet.



§ 5.

Die zweifach gekoppelte Saite.

Wir erhalten für den linearen zweiatomigen Kristall bei „doppelter“ Koppelung ein ebenfalls in zwei Teile zerfallendes Spektrum, dessen oberer Bereich aber für $\lim \frac{M_2}{M_1} = 0$ nicht zu einer Linie zusammenschrumpft. Es entspricht dies im wesentlichen unserem Ansatz (1); und der lineare Fall gestattet nun eine bequeme Übersicht über den Verlauf der Dispersion.



Unter „doppelter“ Koppelung sei folgendes verstanden:

1. Jede Masse sei quasielastisch an beide Nachbarmassen gebunden mit dem Hookeschen Faktor α;
2. die Massen M_1 untereinander, ebenso die Massen M_2 untereinander seien quasielastisch verbunden durch den Hookeschen Faktor γ, wobei aber $\gamma \ll \alpha$.

Diese Bindung kann realisiert gedacht werden durch starke Gummischnüre, die je zwei Nachbarmassen verbinden (alle von derselben Spannung und Länge im Gleichgewicht), und durch schwache Gummischnüre, die jede Masse mit der übernächsten verbindet, so daß die Spannungen im Gleichgewicht für die Schnüre, die die M_2-Massen verbinden, gleich ist der Spannung, die die Schnüre haben, welche die M_1-Massen verbinden.

Die Bewegungsgleichungen sind dann, wenn wieder nur longitudinale Schwingungen zugelassen werden:

$$(35)\quad \begin{cases} M_2 \ddot{u}_l &= \alpha\,(u_{l+1} + u_{l-1} - 2u_l) + \gamma\,(u_{l+2} + u_{l-2} - 2u_l) \\ M_1 \ddot{u}_{l+1} &= \alpha\,(u_{l+2} + u_l - 2u_{l+1}) + \gamma\,(u_{l+3} + u_{l-1} - 2u_{l+1}) \end{cases}$$

Durch den Lösungsansatz

$$(36)\quad \begin{cases} u_{\text{gerade}} &= x_2\, e^{i\omega t}\, e^{il\varphi} \\ u_{\text{ungerade}} &= x_1\, e^{i\omega t}\, e^{il\psi} \end{cases}$$

entsteht die Dispersionsgleichung

$$(37)\quad \begin{vmatrix} (2\alpha+2\gamma(1-\cos 2\varphi)-M_1\omega^2) & -2\alpha\cos\varphi \\ -2\alpha\cos\varphi & (2\alpha+2\gamma(1-\cos 2\varphi)-M_2\omega^2) \end{vmatrix} = 0$$

deren Lösung lautet:

$$(38)\quad \left\{ \omega^2 = \frac{1}{M_1 M_2}\left[(M_1+M_2)(\alpha+2\gamma\sin^2\varphi) \pm \sqrt{(M_1-M_2)^2(\alpha+2\gamma\sin^2\varphi)^2+4\alpha^2 M_1 M_2\cos^2\varphi}\right]\right.$$

Die Grenzen des Spektrums in ω^2 sind:

1. Oberes Vorzeichen:

$$(39)\quad \begin{cases} \omega_2^2(0) = 2\alpha\left(\dfrac{1}{M_1}+\dfrac{1}{M_2}\right) = \omega_2^2(\pi) \\ \omega_2^2\left(\dfrac{\pi}{2}\right) = \dfrac{2(\alpha+2\gamma)}{M_2} \end{cases}$$

2. Unteres Vorzeichen:

$$(40)\quad \begin{cases} \omega_1^2(0) = 0 = \omega_1^2(\pi) \\ \omega_1^2\left(\dfrac{\pi}{2}\right) = \dfrac{2(\alpha+2\gamma)}{M_1} \end{cases}$$

Solange $2\gamma < \dfrac{\alpha \cdot M_2}{M_1}$, erhalten wir zwei getrennte Spektra, die qualitativ ebenso verlaufen wie bei der einfach gekoppelten Saite.

Der Unterschied gegen die einfach gekoppelte Saite besteht aber darin, daß jetzt in der Skala der ω^2 oberes und unteres Spektrum nicht mehr symmetrisch sind. Beim Übergang zu $M_1 = M_2$ entsteht keine einfache Cosinuskurve mehr, sondern eine etwas verzogene.

§ 6.

Die beiden Frequenzen für *NaCl* und *AgCl* in der Nernstschen Formel; $\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$.

1. In einem früheren Paragraphen[1]) war beim Übergang zum Massenverhältnis $\frac{M_2}{M_1} = 0$ für die beiden resultierenden dreigliederigen Determinanten gefunden worden, daß für $\varphi = \psi = \chi = \frac{\pi}{2}$ die beiden „mittleren“ ω^2 sich verhalten wie die Massen. Man erkennt leicht, daß auch bei endlichem Massenverhältnis für die „mittleren“ ω^2 an der Stelle $\varphi = \psi = \chi = \frac{\pi}{2}$ die früher gefundenen Werte bestehen bleiben. Die Werte lauten:

$$(41) \qquad \begin{cases} \omega_1^{\,2} = \dfrac{a}{M_1} \dfrac{(2\alpha + 4\beta + 8\gamma)}{a} \\ \omega_2^{\,2} = \dfrac{a}{M_2} \dfrac{(2\alpha + 4\beta + 8\gamma)}{a} \end{cases}$$

wobei a den Atomabstand in Richtung der Kubuskanten bedeutet.[2])

Durch Vergleich mit den elastischen Gleichungen für kontinuierliche reguläre Kristalle[3]) ergibt sich für die Hookeschen Faktoren α, β, γ ein Gleichungstripel, durch das diese Faktoren in den Voigtschen Konstanten c_{11}, c_{12} und c_{44} ausgedrückt werden. Es drücken sich danach die α, β, γ folgendermaßen in den Voigtschen Konstanten aus:

$$(42) \qquad \begin{cases} \alpha = a(c_{11} - c_{12} - c_{44}) \\ 2\beta = a(c_{44} - c_{12}) \\ 4\gamma = a(c_{44} + c_{12}) \end{cases}$$

Soll nun für das untere Spektrum die Debyesche Formel verwendet werden, so dürfen wir in ihr als $\nu_{\max}$ nicht direkt den aus der Determinante folgenden Wert einsetzen, da in den

---

[1]) vgl. § 3 S. 18.

[2]) Der Atomabstand tritt also in Gleichung (41) noch nicht auf.

[3]) vgl. Born und v. Kármán l. c. Gleichung (12).

Bornschen Formeln für die spezifische Wärme nicht ν sondern λ[1]) die eigentliche Integrationsvariable ist.

Mittelt man über die drei Werte der Schallgeschwindigkeiten, die sich für das untere Spektrum ergeben, so kann man $\lambda_{\min}$ berechnen aus dem Umstand, daß nach dem Bornschen Satze (s. oben) die Anzahl Eigenschwingungen pro $d\varphi\, d\psi\, d\chi$ gegeben ist als

$$N a^3 \frac{1}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\Omega$$

(wo N = Anzahl Atome jeder Art im Kristall,
a = der Atomabstand,
$d\Omega$ = Element der Einheitskugelfläche),

sowie aus dem weiteren Umstand, daß die gesamte Anzahl Eigenschwingungen im unteren Spektrum $3N$ damit gegeben sein muß als

$$3N = N a^3 \int_{\infty}^{\lambda \min} \int_{0}^{4\pi} \frac{1}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\Omega \tag{43}$$

Statt des $\nu_{\max}$[2]) wird also $\frac{c_m}{\lambda_{\min}}$[2]) einzuführen sein.

Durch das in Gleichung (43) angegebene Verfahren findet man dann

$$\lambda_{\min} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{3} \frac{(M_1 + M_2)}{\varrho}} \tag{44}$$

worin ϱ die Dichte des Kristalls ist.

Das aus der Determinante folgende $\lambda'_{\min}$ ist aber mit dem $\lambda_{\min}$ von (44) nicht identisch. Wegen der Beziehungen:

$$\varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} p, \quad \psi = \frac{2\pi a}{\lambda} q, \quad \chi = \frac{2\pi a}{\lambda} r, \tag{45}$$

wo p, q, r die Richtungskosinusse der Wellennormale gegen die

---

[1]) Dies entspricht dem Umstand, daß die Dichte der Eigenschwingungen nach Born nicht pro $d\nu$, sondern nur pro $d\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ berechnet werden kann.

[2]) c_m bedeutet die mittlere Schallgeschwindigkeit; über die Definition vgl. Born u. v. Kármán, Phys. Zeitschr. 14 1913, p. 15; ν ist Schwingungszahl pro Sekunde, ω dagegen Schwingungszahl in 2π Sekunden, sodaß also $\omega = 2\pi\nu$.

x-, y-, z-Achse (Kubuskanten) bedeutet, ergibt sich für $\varphi = \psi = \chi = \frac{\pi}{2}$

$$\lambda'_{\min} = \frac{4a}{\sqrt{3}} \tag{46}$$

wenn man das aus der Determinante folgende ν_1 schreibt als

$$\nu_1 = \frac{c_m}{\lambda'_{\min}} \tag{47}$$

Nun ist aber

$$a = \sqrt[3]{\frac{(M_1 + M_2)}{2\varrho}};$$

also

$$\lambda'_{\min} = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt[3]{\frac{M_1 + M_2}{2\varrho}} \tag{48}$$

Dieses $\lambda'_{\min}$ dürfen wir nicht verwenden, sondern wir müssen das aus der Anzahl der Freiheitsgrade Berechnete benützen.

Praktisch kommt dies darauf hinaus: In die Debyesche Formel für die Energie:

$$U = 9Nk\,T\left(\frac{k\,T}{h\nu_{\max}}\right)^3 \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{k\,T}} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} \tag{49}$$

muß für $\nu_{\max}$ nicht das aus der Determinante folgende ν_1 eingesetzt werden, sondern es muß

$$\nu_{\max} = \frac{\sqrt[3]{32}}{\sqrt{3}} \cdot \nu_1 = 1{,}84 \cdot \nu_1 = \nu_1' \tag{50}$$

gesetzt werden.

Analog darf für den zweiten ν-Wert (den Nernst dann in die Einsteinsche Formel einsetzt) nicht das von uns gefundene ν_2, sondern es mus ebenso $\nu_2' = 1{,}84 \cdot \nu_2$ genommen werden.

Für *NaCl* wird nun

$$2\alpha + 4\beta + 8\gamma = a(c_{11} + 2c_{44}) = a \cdot 7{,}35 \cdot 10^{11}$$

$$a = \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{2\varrho}} = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$$

woraus

$$(51) \qquad \begin{cases} \nu_1' = 4{,}81 \cdot 10^{12} \\ \nu_2' = 6{,}1 \ \cdot 10^{2} \end{cases}$$

wogegen bei Nernst

$$(52) \qquad \begin{cases} \nu_1 = 4{,}6 \cdot 10^{12} \\ \nu_2 = 5{,}9 \cdot 10^{12} \end{cases}$$

Die Darstellung bei Nernst,[1]) für die spezifische Wärme mit seinen Werten ist aber sehr gut. Durch Vergleich von (51) und (52) sieht man, daß auf Grund der atomistischen Vorstellung nahezu dieselben Werte für die charakteristischen Frequenzen gefunden werden.

Für den Vergleich muß man sich auf *NaCl* beschränken. Für *AgCl* fehlen die elastischen Konstanten. Bei Nernst[1]) ist die Bedingung $\frac{\nu_1}{\nu_2} =$ den Wurzeln aus den Atommassen bei *KCl* nicht erfüllt. Dies ist jedoch kein prinzipieller Widerspruch gegen die atomistische Auffassung. Denn für *KCl* hat Nernst früher auch nach Benutzung nur der Debyeschen Formel den Verlauf der spezifischen Wärme gut dargestellt. Dies erklärt sich aber aus der erwähnten Tatsache, daß für gleiche Massen die Determinante das Debyesche Spektrum liefert. Die Gleichheit der Massen ist aber für *K* und *Cl* nahezu erfüllt.

§ 7.

Die Reststrahlenfrequenz.

Es erübrigt noch, zu zeigen, daß das Nernstsche ν_2 auch auf Grund des atomistischen Bildes theoretisch mit der Reststrahlenfrequenz übereinstimmt. Auf Grund des atomistischen Bildes wurden bekanntlich früher fünf verschiedene Reststrahlenfrequenzen gefunden, und damit war ein starker Einwand gegen diese Auffassung gegeben. Früher[2]) habe ich gezeigt, daß bei konsequenter Betrachtung sich für diese Theorie tatsächlich auch nur eine einzige Stelle maximaler Reflexion im Ultrarot ergibt. An der-

[1]) vgl. Göttinger Vorträge (Teubner 1914).

[2]) W. Dehlinger, Phys. Zeitschr. 15 p. 276—283, 1914.

selben Stelle habe ich auch numerische Werte für die theoretischen Reststrahlenfrequenzen gefunden, die (innerhalb der durch die Ungenauigkeit der benutzten Konstanten liegenden Fehlergrenzen) mit den beobachteten übereinstimmen. Die zahlenmäßige Übereinstimmung des Nernstschen ν_2 mit der theoretisch gefundenen Reststrahlenfrequenz ist dadurch klargestellt.

Um zu zeigen, daß der Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Reststrahlenfrequenz aber nicht so einfach ist, wie er nach der Nernstschen Auffassung sein mußte, seien hier noch kurz einige Hinweise auf die zitierte Dispersionsarbeit gemacht.

Für das ultrarote Gebiet lautet die Dispersionsgleichung in der Lorentzschen Form:

$$(53) \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{A}{\frac{f}{M}-\omega^2} + \sum i \frac{A_i}{\omega_i^2-\omega^2} = \frac{A}{\omega_0^2-\omega^2} + S$$

Hierin bedeutet n den optischen Brechungsindex, S faßt die von Elektronen herrührenden Glieder mit großen Frequenzen ω_i zusammen und ist eine im Ultrarot konstante Größe.

A berechnet sich nach der Theorie aus Elektronenladung, Anzahl Atome pro Atomgewicht und Atomgewicht. $\omega_0^2 = \frac{f}{M}$ ist eine Abkürzung für

$$(2\alpha + 4\beta) \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)$$

wobei die α, β, M_1 und M_2 die in den früheren Paragraphen angegebene Bedeutung besitzen.

ω_0 ist aber nicht die Reststrahlenfrequenz ω_r, sondern ω_r berechnet sich aus (53) für

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 1;$$

daß heißt es wird

$$(54) \qquad \omega_r^2 = \omega_0^2 + \frac{A}{1-S}$$

Das aus dem „mittleren“ ω_2^2 unserer Determinante folgende ν_2' (ν_2 bei Nernst) hat aber eine andere Form; denn wir fanden ja

$$\omega_2^2 = \frac{1}{M_2}(2\alpha + 4\beta + 8\gamma).$$

Die Übereinstimmung zwischen dem nach dem früheren korrigierten ν_2' und dem aus (54) folgenden ν_r ist rein zahlenmäßig. Der Zusammenhang zwischen Reststrahlen und spezifischer Wärme ist also kein direkter, sondern beide Eigenschwingungszahlen lassen sich aus elastischen Konstanten ableiten.

Zusammenfassung.

Im vorstehenden wurde gezeigt, daß auf Grund des Madelungschen Bildes über den Bau zweiatomiger regulärer Kristalle:

1. eine Zweiteilung des akustischen Spektrums auftritt;
2. der Born-Kármánsche Satz über die Verteilung der Eigenschwingungen mit geringer Modifikation erweitert werden kann;
3. die Beststrahlenfrequenz numerisch gleich ist der modifizierten unteren Grenze des oberen Spektrums (*NaCl*);
4. die Nernstsche Formel für die spezifischen Wärmen auch auf Grund des atomistischen Bildes als Näherungsformel sich ergibt.

Lebenslauf.

Am 17. Mai 1889 bin ich zu Berlin geboren. Hier besuchte ich die Vorschule, Sexta und Quinta des Askanischen Gymnasiums. Die folgenden Klassen war ich Schüler des Realgymnasiums in Stuttgart, an dem ich 1908 die Maturitätsprüfung absolvierte.

Ich besuchte dann die Hochschulen in Charlottenburg, Edinburgh, Stuttgart und München.

In München wurde ich Schüler von Professor Sommerfeld. Hier lernte ich auch Professor Debye kennen, der 1912 von Zürich nach Utrecht berufen wurde. Während seiner Tätigkeit in Utrecht studierte ich an der dortigen Universität.

Professor Debye gab die Anregung zu der vorliegenden Arbeit.

Meinen hochverehrten Lehrern spreche ich den tiefstempfundenen Dank aus für die wissenschaftliche und persönliche Förderung, die ich bei ihnen beiden genossen habe.